

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 L 9/02				
// C 1 0 L 9/08				

発明の数1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-14865	(71) 出願人	999999999 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
(22) 出願日	昭和61年(1986)1月28日	(72) 発明者	佐藤 文昭 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内
(65) 公開番号	特開昭62-174295	(72) 発明者	鈴木 節夫 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内
(43) 公開日	昭和62年(1987)7月31日	(72) 発明者	太尾田 清通 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74) 復代理人	弁理士 内田 明 (外2名)
		審査官	藤原 浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭を最終加熱温度180～450℃に加熱処理し、脱酸素官能基反応を行わせた後、遊離したアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を含有する該処理炭を、水及び／又は有機溶剤で洗浄することを特徴とする石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、石炭からNa, Kなどのアルカリ金属ならびにCa, Mgなどのアルカリ土類金属を除去する方法に関する。特に、本発明は、発電用や一般産業用ボイラーの燃料に適用される石炭の前処理方法である石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去方法に関する。

【従来の技術】

2

発電用や一般産業用のボイラーの燃料として、重油等の油系燃料より価格が安く、埋蔵量も豊富でかつ全世界的に分布している石炭が見直され、微粉炭燃焼などの石炭専焼ボイラーが増加している。また、重油だきボイラーにそのまま適用できる液体燃料として、石炭-水スラリーの製造、燃焼技術の開発も進められている。

【発明が解決しようとする問題点】

一般的に石炭専焼ボイラーにおいて、灰分組成は、スラツキング性やファウリング性に大きな影響を及ぼし、特にNa, Kなどのアルカリ金属類や、Ca, Mg等のアルカリ土類金属などの灰中アルカリ率が高いというファウリング性やスラツキング性が高くなり、ボイラーの設計に際してはボイラーの炉高を高くしたり、伝熱管の間隔をあけるなどの対策が必要で、このような灰中アルカリ率が高い石炭を使用する場合にはボイラーの建設費が高くなる

10

という欠点があつた。石炭中から、これらのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を除去する従来技術としては、水による通常の選炭、重液選炭や気泡分離によるコールクリーニングなどの脱灰法が採用されているが、石炭構造中に存在する灰分、いわゆる内部灰分や選択的なアルカリ金属の除去はできないという欠点があつた。

また、DOEのGrandcorks National Laboratoryで行われている、いわゆるHot Waterプロセスでは、これらの内部灰分中のCa, Naなどは除去されるものの、150~200kg/in² 330°Cという石炭液化並みの高苛酷度条件を必要とし、設備コストが非常に大きくなり、経済的でないという欠点があつた。

ところで、石炭をボイラーで燃焼する際に、前述したように、石炭のスラツキング性及びファウリング性はボイラーの建設費はもちろんボイラーの性能及び信頼性を左右する重要な問題である。このスラツキングやファウリングの原因は、石炭灰の組成に関係があり、灰中のアルカリ金属やアルカリ土類金属など塩基性成分が多いとスラツキングが起こり、ファウリングも塩基性成分、特にNaが多いと起こる。

〔目的〕

そこで、本発明は、スラツキングやファウリングを起こす可能性が高い石炭を事前に脱アルカリし、スラツキングやファウリングを起こさない石炭に改質する方法を提案するものであつて、石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

そして、本発明は、上記目的を達成する手段として、石炭を加熱処理した後、溶剤で洗浄する点にある。すなわち、本発明は、石炭を最終加熱温度180~450°Cに加熱処理し、脱酸素官能基反応を行わせた後、遊離したアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を含有する該処理炭を、水及び／又は有機溶剤で洗浄することを特徴とする石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去方法である。

本発明を詳細に説明すると、本発明では、従来の洗炭や浮選では不可能であつた石炭構造中のアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を、高温ガスによる加熱処理によつて石炭構造から遊離させ、これを水及び／又は有機溶剤で洗い出して除去するものであり、前述の高圧水下で行うHot Waterプロセスと比較して、処理が簡単でコストが安いというメリットがある。一般に亜瀝青炭や褐炭などの低品位炭中に含まれるCa, K, Naなどのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属は石炭中の含酸素基と結びついていると言われている。結びつく多くの相手は-COOHのカルボキシル基であり、アルカリ類は、カルボキシル基の水素と置換された状態、たとえばCOONa, COOK, COOCa⁺という状態で存在している。

しかし、このカルボキシル基は熱に弱く、180°C付近の

温度から分解をはじめてCO₂を放出する。従つて、石炭は180°C以上に加熱されると、Ca, Na, K, Mgなどが石炭構造から遊離し、不安定な状態となる。この状態で水、アルコール、アセトンなどの溶剤と接触すると、これらのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属は溶出し石炭中から除去される。すなわち、本発明は、燃焼に際してスラツキングやファウリングの原因となる物質を含有する石炭を高温ガスにより最終加熱温度180~450°Cの温度で数分~数十分間加熱処理し、含酸素官能基を熱分解することによつて石炭中のアルカリ金属類を遊離させ、これを水及び／又は有機溶剤（メタノール、エタノール、アセトン及びこれらの混合物）などの溶剤で洗浄して溶出分離することで低アルカリ炭を製造するものである。

〔実施例〕

以下第1図に基づいて本発明を具体的に説明する。第1図は本発明の実施例である石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去工程を示す図である。

原料石炭はライン1を通り粗粉碎ミル101で2インチ以下にされ、ライン2を通つて微粉碎ミル102に供給され、ここで10mmアンダーに粉碎される。微粉碎された石炭は、ライン3を通つて急速加熱流動層103に送られ、高温ガス発生器104より発生したライン4から供給される高温ガスにより加熱処理される。微粉を伴つた排ガスはライン5を通つて分離工程105に送られ、ここで随伴微粉はライン6より回収され、ライン7からの熱処理炭と一緒に冷却流動層106へ送られる。ここからの排ガスはライン8を通り分離工程107に送られ、随伴微粉はライン9からとり出され冷却炭と一緒にライン10より湿式粉碎洗浄器108へ送られる。

ライン11, 12の排ガスは集じん装置109でダスト13をとりライン14を経て冷却装置110で冷却されライン15を経て一部はライン16より排出され、一部は冷却工程106の冷却ガスや高温ガス発生器からのガスの希釈用として、ライン17を通つてリサイクルされる。

湿式粉碎洗浄器108では石炭はライン18およびライン24からの水またはアルコール等の溶剤と混合され、ボールミル型式の湿式粉碎器により粉碎されながら洗浄される。ここで、石炭中のNa, K, Ca, Mgなどは、石炭構造の中から溶出し、液相に移行する。

石炭と溶剤のスラリーはライン23を通つてろ過器111に送られ、アルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を含有する溶剤はライン19を通つて除去され、製品の微粉炭はライン20を通つて取り出される。

一方、アルカリ金属ならびにアルカリ土類金属を含有する溶剤の1部はライン21より系外へ排出され、残りはライン22を通つて湿式粉碎洗浄器108にリサイクルされる。

以上の結果を第1表に示す。なお、第1表中のA炭およびB炭はファウリング性、スラツキング性が共に高い石炭である。

第 1 表
〔原炭、熱処理炭、水洗浄炭の性状〕

分析値		処理	A炭			B炭		
			原炭	300℃5分熱処理	水洗浄	原炭	300℃5分熱処理	水洗浄
元素分析 (wt%)daf	C		64	66	67	64	67	68
	H		4	5	5	5	5	6
	N		1	1	1	1	1	1
	S		—	—	—	1	1	1
	O		23	19	19	21	16	16
	灰分		8	9	8	8	10	8
アルカリ金属類等 (wt%)daf	Na		5.1	5.1	1.8	6.4	6.4	1.0
	K		0.7	0.7	0.2	3.1	3.1	0.9
	Ca		13.4	13.4	9.1	25.1	25.1	20.8
	Mg		6.3	6.3	2.5	4.4	4.4	1.9
	Fe		6.1	6.1	3.2	10.5	10.5	7.1

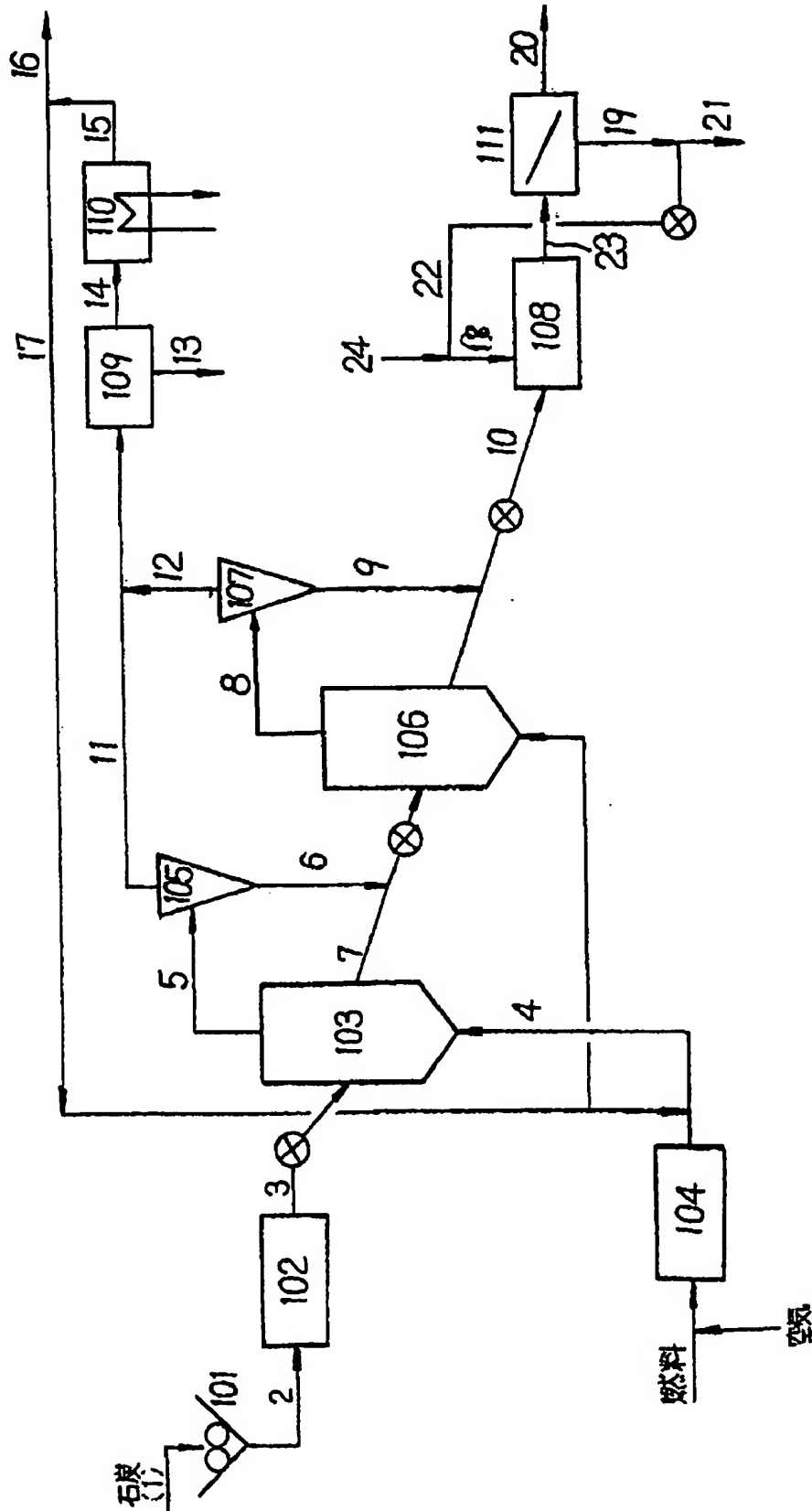
上記第1表より、A炭ならびにB炭は300℃5分の熱処理により、酸素が減少していることが明らかであり、これは前述したようにカルボキシル基(—COOH)のような含酸素基がCO、CO₂となつて分解するためである。熱処理によつて灰分組成の変化はないが、熱処理炭を水洗することによりNaはA炭の場合でも65%、B炭の場合で84%も除去され、ボイラーでのファウリング性の懸念のない性状に改良されていることが明らかである。一方、Kも70%以上が除去されている。Ca、Mgなどのアルカリ土類金属はA炭の場合でそれぞれ32%、60%、B炭でそれぞれ17%、57%も除去されている。第1表の灰組成であれば、スラツキング性の恐れはなく、本発明の処理によりスラツキング性がない石炭に転換されていることがわかる。〔効果〕

本発明では通常の洗炭や浮選分離によつて除去されない石炭中のアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属が比較的簡単な方法で除去されるという顕著な効果を奏するものである。例えば灰中のアルカリ金属類等の組成がNa 5.1%、K 0.7%、Ca 13.4%、Mg 6.3%のA炭を300℃の温度で5分加熱処理しそれに続く水スラリー工程で溶解処理した結果、Na 1.8%、K 0.2%、Ca 9.1%、Mg 2.5%となりスラツキング、ファウリングとも問題のない石炭に改質されるものである。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、本発明の実施例である石炭からのアルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の除去工程を示す図である。

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 玉井 守
広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 上原 清美
東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

(56)参考文献 特開 昭56-166299 (J P, A)